

stützt. Gießt man es nämlich in Kalilauge und bestimmt das Verhältnis Cr : Cl, so findet man dies zu 1 : 2. Der bei der Umsetzung entstehende Chlorwasserstoff entweicht also nicht, sondern bleibt im Reaktions-Gemisch⁶⁾. Möglicherweise wird er koordinativ an CrO₃ angelagert. Mit der genauen Untersuchung des bei dieser Reaktion entstehenden Gemisches haben wir uns nicht beschäftigt. Wir halten es für aussichtslos, in der von Riesenfeld und Mau angegebenen Weise ein definiertes Produkt zu erhalten, da ein sauberes Auswaschen mit Äther des in Form einer blauen Schmiere vorliegenden Produktes uns nicht möglich war.

An den Vorarbeiten für diese Untersuchung beteiligte sich Hr. Dr. H. Giese, dem hierfür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	CrO ₃ g	Konzentrat. des angew. H ₂ O ₂ Gew.-%	Verweilen d. trocknen Verbindung im Vakuum in Stdn.	Gefund. Menge CO ₂	Verhältnis Cr : (CH ₃) ₂ O
1	0.0947	98	1	0.0743	1 : 0.89
2	0.0905	93	1½	0.0908	1 : 1.14
3	0.1017	97	2	0.0725	1 : 0.82
4	0.0871	98	2	0.0696	1 : 0.91
5	0.1121	93	3½	0.1047	1 : 1.06
6	0.0930	96	4	0.0932	1 : 1.14
7	0.0872	95	5	0.0833	1 : 1.09
8	0.1198	99	5	0.1073	1 : 1.02

110. Robert Schwarz und Martin Schmeisser: Beiträge zur Chemie des Germaniums, XVI. Mitteil.: Über das Phenyl-germanium.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 7. Februar 1936.)

Vor einigen Jahren berichtete der eine von uns in einer Mitteilung über organische Verbindungen des Germaniums u. a. über eine Verbindung der Zusammensetzung GeC₆H₅, das Phenyl-germanium¹⁾. Molekulargewichts-Bestimmungen hatten ergeben, daß dieser Körper hexamer ist, und es wurde damals angenommen, daß hier möglicherweise eine „aromatische“ Germaniumverbindung vorläge.

In der vorliegenden Arbeit setzten wir uns das Ziel, die noch fragliche Konstitution des hexameren Phenyl-germaniums zu klären, die Darstellungsbedingungen der Ausgangsstoffe, insbesondere des Phenyl-germaniumtrichlorids, zu verbessern, die dem Phenyl-germanium analogen Verbindungen der Elemente der vierten Gruppe zu studieren und diese zu einer vergleichenden Betrachtung heranzuziehen.

⁶⁾ Die Reaktion verläuft also in anderer Weise als die von D'Ans und Friedrich beschriebene Bildung der Sulfomonopersäure und der Überschwefelsäure, bei deren Entstehung aus Chlor-sulfonsäure nach Angabe dieser Autoren sofort HCl-Entwicklung einsetzt.

¹⁾ Schwarz u. Lewinsohn, B. **64**, 2352 [1931].

Die Darstellung des Phenyl-germaniums erfolgt mit Hilfe des Phenyl-germaniumtrichlorids, einer Verbindung, die erstmalig von Schwarz und Lewinsohn¹⁾ durch Erhitzen von Tetraphenyl-germanium und Germaniumtetrachlorid nach der Gleichung: $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 + 3 \text{GeCl}_4 = 4 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{GeCl}_3$ erhalten worden war. Da die Ausbeute bei dieser Reaktion sehr schwankte, und im besten Falle 23% nicht überstieg, für die vorliegende Untersuchung jetzt aber größere Mengen benötigt wurden, mußte zunächst eine Verbesserung der Darstellungs-Methode dieses Chlorids angestrebt werden. Mannigfache Variationen der Versuchs-Bedingungen zeigten schließlich, daß die Ausbeute bei Anwendung einer Temperatur von 350°, einer Erhitzungs-Dauer von 36 Stdn. und durch Abschrecken des Reaktionsgutes, das sich in einem im Autoklaven eingeschlossenen Bombenrohr befand, auf 75% gebracht werden kann.

Eine interessante Beobachtung konnte bei der Destillation des Bomben-Inhaltes gemacht werden, dahingehend, daß für 3 Fraktionen verschiedener Siedepunkte (105°/12 mm, 128°/12 mm, 142°/12 mm) die Analysen des jeweiligen Destillats die gleiche Zusammensetzung ergaben und sich sämtlich als das gesuchte Trichlorid erwiesen. Wir gingen dieser Erscheinung nach und fanden, daß ein Trichlorid vom Sdp. 105° durch längeres Erhitzen im Destillierkolben auf 130° schließlich bei 128°, oder beim Erhitzen auf 145° bei 142° überdestilliert werden konnte. Offenbar beruht also die Erscheinung auf einer durch die thermische Behandlung bedingten Polymerisation des Trichlorids. Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol ergaben jedoch für jedes Produkt den Wert der monomeren Verbindung.

Da die Siedepunkte der übrigen Phenyl-germaniumchloride bisher noch nicht angegeben waren, wurde nebenher der Siedepunkt des Diphenyl-germaniumdichlorids, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$, zu 223°/12 mm und des Triphenyl-germaniumchlorids $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeCl}$, zu 285/12 mm bestimmt.

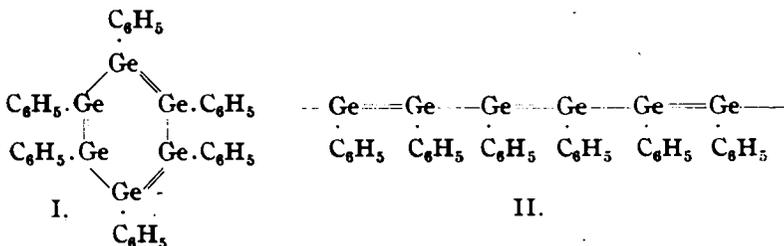
Bei den ersten Versuchen zur Darstellung des hexameren Phenyl-germaniums aus Phenyl-germaniumtrichlorid und Natrium in Xylol-Lösung im Sinne der ursprünglichen Vorschrift wurde ein bräunlicher Körper in recht unbefriediger Ausbeute gewonnen. Die Ausbeute zu steigern gelang durch Verwendung von Kalium an Stelle von Natrium, der Habitus des gewonnenen Produktes war aber der gleiche. Es lag die Vermutung nahe, daß die Wahl des Gases, in dessen Atmosphäre die Umsetzung vorgenommen wurde, für die Reinheit der zu gewinnenden Substanz mitbestimmend sei. Um zunächst über die Sauerstoff-Empfindlichkeit des Phenyl-germaniums im klaren zu sein, wurde eine Probe des Trichlorids mit Kalium in Xylol-Lösung in Sauerstoff-Atmosphäre erhitzt. Hierbei wurde das Trichlorid quantitativ zu Phenyl-germaniumsäure-anhydrid oxydiert. Auf Aufschluß von Sauerstoff bei der Darstellung mußte also geachtet werden. Bei Verwendung von Stickstoff, Argon und Kohlendioxyd ergab sich überraschenderweise, daß nur in letzterem Gase eine gute Ausbeute erzielt werden konnte, während beim Erhitzen in kohlen säure-freier Argon- und Stickstoff-Atmosphäre das Trichlorid unverändert blieb. Aus diesem Befunde ergibt sich, daß die Entstehung des Phenyl-germaniums nicht in einer einzigen Stufe nach dem Schema $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{GeCl}_3 + 3 \text{K} = 3 \text{KCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Ge}$ erfolgt, sondern daß intermediär irgend eine mit Hilfe des Kohlendioxyds entstandene Zwischen-Verbindung im Spiele ist.

Über das Wesen des Reaktionsverlaufs können wir vorläufig noch keine begründeten Aussagen machen. Daß sich aber in der Tat Zwischenreaktionen abspielen, geht auch daraus hervor, daß in den Reaktions-Rückständen stets geringe Mengen von elementarem Germanium zu finden sind, und daß in der Xylol-Lösung nach der Ausfällung des Phenyl-germaniums mit Petroläther Tetraphenyl-germanium nachzuweisen ist. Diese beiden Reaktionsprodukte können nun zwar durch einen Zerfall des fertig gebildeten Phenyl-germaniums nach der Gleichung $4 \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Ge} = 3 \text{Ge} + \text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ entstanden sein — eine Reaktion, die beim Phenyl-zinn²⁾ in ganz überwiegendem Maße abläuft. Sie können aber ebenso gut auch als Begleiterscheinung der Bildungs-Reaktion des Phenyl-germaniums gedeutet werden und möglicherweise damit zusammenhängen, daß bei der Reaktion zwischen Trichlorid und Alkalimetall primär auch Phenyl-natrium entsteht. In diesem Zusammenhang sei auf eine Arbeit von F. St. Kipping und J. F. Short³⁾ hingewiesen, die bei der analogen Umsetzung von Phenyl-siliciumtrichlorid mit Natrium das Phenyl-natrium als intermediäres Zwischenprodukt anzunehmen geneigt sind.

Eine Untersuchung der Löslichkeits-Verhältnisse der stets mitentstehenden Nebenprodukte ergab, daß das Phenyl-germanium in Petroläther löslicher ist. Aus diesem Grunde wurde das Rohprodukt nicht mit Petroläther ausgekocht, sondern die konzentrierte benzolische Lösung fraktioniert mit Petroläther ausgefällt. Auf diese Weise ließ sich das Phenyl-germanium als rein weißer, einheitlicher Körper erhalten. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ergaben den bereits früher gefundenen Wert $(\text{Ge}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_6$.

Die Empfindlichkeit des einmal gebildeten Körpers gegenüber Sauerstoff ist nur gering. Nach 6-stdg. Erhitzen in siedendem Benzol unter Einleiten von Sauerstoff war die Substanz noch nicht nennenswert verändert. Es ist daher nur bei der Darstellung auf peinlichen Ausschluß von Sauerstoff zu achten. Die nachfolgende Isolierung kann jedoch ohne Zuhilfenahme umständlicher Apparaturen bei Gegenwart von Luft erfolgen.

Wir wenden uns nun zur Hauptfrage nach der Konstitution des Phenyl-germaniums, wobei zu entscheiden ist, ob die Verbindung ringförmige Struktur (I) besitzt oder eine offene Kette (II) mit enständig freibleibenden Valenzen des Germaniums. Die Tatsache, daß die Lösung der



im festen Zustand weißen Verbindung intensiv gelb gefärbt ist, spricht für die Annahme einer offenen Kette, und zwar in dem Sinne, daß die feste Substanz ein höher-polymerisiertes Aggregat von $\text{Ge}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ -Molekülen darstellt,

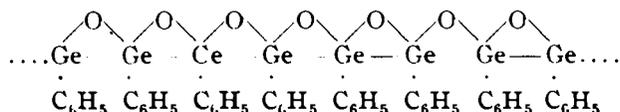
²⁾ Schwarz u. Reinhardt, B. **65**, 1743 [1932].

³⁾ Kipping u. Short, Journ. chem. Soc. London **1930**, 1029.

während in Lösung das 6-fach polymerisierte Bruchstück mit 2 3-wertigen, die Farbvertiefung bedingenden Germanium-Atomen vorliegt.

Um Endgültiges über die Anzahl der ungesättigt n Valenzen aussagen zu können, wurde die Brom-Addition verfolgt. Hierbei zeigte sich, daß pro Molekül $(\text{Ge} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_6$ 8 Atome Brom angelagert werden, woraus auf die Ketten-Formel zu schließen ist. Es bleibt allerdings die Möglichkeit offen, daß bei dieser Operation ein ursprünglich vorhandener Germanium-Ring durch Brom aufgespalten wird. Da aber auch bei Behandeln mit dem weniger aggressiven Jod die Aufnahme von 8 Atomen auf 1 Mol. des hexameren Phenyls-Germanium festgestellt wurde, dürfte dieses Bedenken in Wegfall kommen. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff greifen nicht an. Auch beim Erhitzen mit 50-proz. Schwefelsäure findet keinerlei Einwirkung statt, rauchende Schwefelsäure führt direkt zum Germaniumsulfat. Eine katalytische Hydrierung läßt sich nicht durchführen. Bei Verwendung von Adams-Katalysator und Cyclohexan als Lösungsmittel konnte eine Wasserstoff-Aufnahme nicht festgestellt werden.

Ein weiteres Argument für die Ketten-Struktur ist in der Art der Einwirkung des Sauerstoffs zu sehen. Wurde die schon oben erwähnte Behandlung mit molekularem Sauerstoff statt in benzolischer Lösung in siedendem Xylol durchgeführt und lange Zeit fortgesetzt, so ließ sich ein hellbraunes Reaktionsprodukt gewinnen, das keine Doppelbindungen mehr enthielt, da Brom nicht mehr aufgenommen wurde. Das Molekulargewicht der Substanz ergab sich zu 2900, ein Wert, der auch nach Auflösen der Substanz in Alkali und Wieder-ausfällen mit Säure erhalten blieb. Die Analyse hatte zwischen den Formeln $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ge}_6\text{O}_4$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ge}_6\text{O}_3$, je nachdem ob Ketten- oder Ringbildung im Ausgangspunkt vorlag, zu entscheiden. Bei ring-förmiger Struktur war pro Doppelbindung ein Atom Sauerstoff, insgesamt also 3 Atome erforderlich, im Falle der Ketten-Struktur wurde für die Ab-sättigung der beiden freien Valenzen ein Atom Sauerstoff mehr, insgesamt also 4 Atome, benötigt. Obwohl die Analysen-Zahlen für die beiden Verbindungen nicht sehr weit auseinander liegen, sprechen die gefundenen Zahlen doch mehr für $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ge}_6\text{O}_3$, also für einen Körper mit ringförmiger Struktur. Die An-nahme einer solchen Konstitution wird aber durch die Größe des gefundenen Molekulargewichts höchst unwahrscheinlich. Es erscheint nicht glaubwürdig, daß ein ursprünglich vorhandener Ring durch Sauerstoff zu Ketten mit etwa 18 Germanium-Atomen aufgespalten wird. Wahrscheinlicher ist viel-mehr, daß unter dem Einfluß des Sauerstoffs das hexamere Phenyl-germanium eine Polymerisation erleidet, daß dann Anlagerung von Sauerstoff an die Dop-pelbindungen erfolgt, so daß schließlich ein Ketten-Molekül der nachstehenden Formel resultiert, dessen Molekülgröße in benzolischer Lösung auf Bruch-stücke mit 18 Germanium-Atomen hinweist.



Durch die angeführten Befunde ist die Frage nach der Konstitution des Phenyl-germaniums mit ausreichender Sicherheit gelöst und im Sinne einer kettenförmigen Struktur entschieden.

Was die analogen Reaktionen der übrigen Elemente der vierten Gruppe betrifft, so ist eine Umsetzung von Kalium mit Benzotrichlorid in Xylol-Lösung in der Literatur bisher nicht beschrieben. Hanhart⁴⁾ hat lediglich die Umsetzung von Benzotrichlorid mit Kupferpulver mit und ohne Lösungsmittel studiert und dabei die Bildung von Tolan-dichlorid bzw. Tolan-tetrachlorid nachweisen können. Unter den für die Entstehung des Germaniumphenyls geltenden Bedingungen konnten wir in vielfachen Versuchen eine Einwirkung von Kalium auf Benzotrichlorid nicht feststellen.

Die Reaktion des Phenyl-siliciumtrichlorids mit Kalium bzw. Natrium hat Kipping⁵⁾ eingehend untersucht. Während er ohne Lösungsmittel zu Produkten von der Formel $\text{Si} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gelangte, die mit Jod und Brom nicht reagierten, fand er bei Verwendung von Xylol als Lösungsmittel ein Gemisch von Substanzen, die bei der Analyse ebenfalls die für $\text{Si} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ geforderten Werte ergaben und Jod in sehr wechselnden Mengen anlagerten. Das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht wurde von ihm zu 900—5000 gefunden.

Bei einer Wiederholung der Versuche Kippings konnten wir feststellen, daß zur Umsetzung der Reaktions-Teilnehmer eine bedeutend längere Erhitzungs-Dauer als beim Phenyl-germaniumtrichlorid angewendet werden muß, und daß selbst in sehr langen Zeiten eine restlose Umsetzung nicht zu erzwingen ist. Das Reaktionsprodukt ist, wie schon die Zahlen Kippings erkennen lassen, nicht als einheitlich anzusprechen.

Untersuchungen über die Reaktion von Phenyl-zinntrichlorid mit Natrium sind von Schwarz und Reinhardt⁶⁾ angestellt worden. Sie haben gefunden, daß die Reaktion zwar unter milden Bedingungen glatt verläuft, daß aber das intermediär gebildete Phenyl-zinn alsbald in Zinntetraphenyl und elementares Zinn zerfällt.

Somit liegen die Verhältnisse bezüglich der Reaktion $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{XCl}_3 + 3 \text{K} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{X} + 3 \text{KCl}$ für die Elemente der homologen Reihe C — Si — Ge — Sn klar. Sie zeigen eine Abstufung im Grade der Abspaltbarkeit des Chlors. Während die Kohlenstoffverbindung unter den gewählten Bedingungen nicht angegriffen wird und es bei der Siliciumverbindung selbst bei langer Erhitzungsdauer nicht zu einer quantitativen Umsetzung kommt, verläuft der Vorgang beim Germanium glatt und in verhältnismäßig kurzer Zeit; das Phenyl-zinntrichlorid endlich ist der Reaktion am leichtesten zugänglich, das primäre Reaktionsprodukt erleidet hier jedoch durch Disproportionierung einen Zerfall.

Beschreibung der Versuche.

1) Tetraphenyl-germanium.

Die von Tabern, Orndorff und Dennis⁷⁾ angegebene Darstellungsmethode für $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ nach Fittig wurde zwecks Erzielung besserer Ausbeuten dahingehend modifiziert, daß zu dem im Reaktionsgefäß befindlichen Brom-benzol und Natrium-Draht portionsweise Germaniumtetrachlorid unter guter Kühlung zugegeben wurde. Das Reaktionsprodukt

⁴⁾ Hanhart, B. 15, 899 [1882].

⁵⁾ Kipping, Murray u. Maltby, Journ. chem. Soc. London 1929, 1180.

⁶⁾ Schwarz u. Reinhardt, B. 65, 1743 [1932].

⁷⁾ Tabern, Orndorff u. Dennis, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2039 [1925].

wurde einige Stunden stehen gelassen und dann 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Äther-Lösung abfiltriert und der Rückstand im Soxleth-Apparat mit absol. Benzol erschöpfend extrahiert. Die vereinigten Lösungen wurden abgedampft, der Rückstand wurde, um mitgebildetes Biphenyl zu lösen, mit wenig Äther behandelt, die Äther-Lösung abfiltriert und die Krystalle mit wenig Äther gewaschen. Das weiße Rohprodukt wurde mit Chloroform im Soxleth-Apparat umkrystallisiert. Rein-ausbeute an prächtigen Krystallen vom Schmp. 232° 55.5%.

2) Phenyl-germaniumtrichlorid.

Die Darstellung erfolgte durch Umsetzen von Tetraphenyl-germanium mit Germaniumtetrachlorid ohne Lösungsmittel, wobei etwas mehr als 1 Mol Tetrachlorid im Überschuß anzuwenden ist. Im Laufe der systematischen Erforschung des Einflusses von Druck, Temperatur und Erhitzungs-Dauer stellte sich heraus, daß die Ausbeute durch Steigerung der beiden letzteren Faktoren zu verbessern war. Da die Bombenrohre infolge der Empfindlichkeit des in Berührung mit Germanium stehenden Glases häufiger platzten, wobei wertvolles Material verloren ging, wurden die Umsetzungen in Supremax-Rohren vorgenommen, die sich in einem Stahlautoklaven befanden. Zum Druck-Ausgleich wurde dieser zur Hälfte mit Benzol gefüllt. Das Maximum der Ausbeute wurde erreicht, als die Substanz 36 Stdn. im Autoklaven auf 350° erhitzt und dieser dann mit Wasser abgeschreckt wurde. Hierbei konnte eine Ausbeute an Phenyl-germaniumtrichlorid von 75% erzielt werden.

3) Darstellung des hexameren Germanium-phenyls.

7.5 g Phenyl-germaniumtrichlorid wurden in 150 ccm Xylol mit 5.4 g linsengroßen Kalium-Stücken im sauerstoff-freien, getrockneten Kohlendioxydstrom, der einem Kippschen Apparat entnommen wurde, 12 Stdn. zum Sieden erhitzt, darauf filtriert und die gelbe Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Dem mit etwa 20 ccm Benzol aufgenommenen Destillations-Rückstand wurden kleine Mengen Petroläther zugegeben, bis ein schwach bräunliches Produkt (eine geringe Menge Verunreinigung) ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und zum Filtrat wiederum Petroläther gegeben. Wenn auch diesmal eine gelbbraunliche Fällung entstand, wurde die beschriebene Manipulation ein drittes Mal vorgenommen. Die jeweiligen Rückstände wurden in Benzol gelöst und die fraktionierte Ausfällung damit wiederholt. Wenn auf weiteres Zugeben von Petroläther farblose Substanz ausfiel, wurden etwa 100 ccm Petroläther hinzugefügt, die die nunmehr fast reine Hauptmenge zum Ausfallen brachten. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Petroläther wurde in wenig Benzol gelöst und nochmals fraktioniert mit Petroläther gefällt.

Das rein weiße Reinprodukt konnte aus keinem Lösungsmittel krystallin erhalten werden, auch war eine Reinheits-Prüfung durch Schmelzpunkts-Bestimmung unmöglich. Die Identifizierung erfolgte daher stets durch C- und H-Bestimmung.

Die nach Ausfällen der Substanz verbleibende Lösung wurde eingeeengt: Dabei schieden sich in kleiner Menge Krystalle ab, die nach Umlösen aus Chloroform den Schmp. 232° zeigten und als Tetraphenyl-germanium identifiziert wurden.

Der Kalium- und Kaliumchlorid-Rückstand wurde in der üblichen Weise in Methanol-Wasser gelöst; es hinterblieb ein brauner Rückstand, der als Germanium erkannt wurde.

4) Anlagerung von Brom.

Eine abgewogene Menge hexameren Phenyl-germaniums wurde in einer Stöpselflasche in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und eine abgemessene Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff (etwa 20 ccm n_{10} -Lösung) zugegeben, das Ganze 12 Stdn. stehen gelassen und alsdann mit Kaliumjodid-Lösung versetzt. Das beim Umschütteln frei gemachte Jod wurde mit Thiosulfat zurücktitriert. Auch bei längerer Einwirkungsdauer des Broms wurden stets die gleichen Werte erhalten.

71.8 mg Sbst.: Verbrauch 6.38 ccm n_{10} -Brom-Lösung. — 100 mg Sbst.: Verbrauch 8.72 ccm n_{10} -Brom-Lösung. — 26.6 mg Sbst.: Verbrauch 2.38 ccm n_{10} -Brom-Lösung.
 $\text{Ge}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_6$: Br = 1 : 7.97, 7.9, 8.03.

5) Anlagerung von Jod.

Da Jod unter den der Brom-Anlagerung völlig analogen Bedingungen das hexamere Phenyl-germanium nur sehr langsam angreift, wurde die Anlagerung bei 50° in zugeschmolzenen Rohren vorgenommen. Die Substanz wurde ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit n_{10} -Jod-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff versetzt, das Rohr zugeschmolzen und 16 Stdn. auf 50° erhitzt. Auch nach 50-stdg. Erhitzen auf 60—70° blieb der erreichte Jod-Wert der gleiche.

123, 110 mg Sbst.: Verbrauch 10.99, 9.80 ccm n_{10} -Jod-Lösung. $\text{Ge}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_6$: J = 1 : 8.04, 7.99.

6) Anlagerung von Sauerstoff.

1 g $\text{Ge}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ wurde in Xylol-Lösung unter Einleiten eines getrockneten Sauerstoffstroms 12 Stdn. erhitzt. Die Lösung hatte sich schließlich tief braun gefärbt. Nach Beendigung des Erhitzens wurde das Xylol im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Mit Petroläther fiel ein schwach bräunliches Produkt aus, das auch bei mehrfachem Umfällen seine Farbe nicht änderte. Dieses Produkt ergab beim Versuch, Brom anzulagern, das Brom unverändert zurück, ein Beweis, daß die Doppelbindungen abgesättigt waren.

	Ber. für: $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ge}_6\text{O}_4$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ge}_6\text{O}_3$	Gef.
C	44.92,	45.68,	45.33,
H	4.12,	3.17,	3.07,
Ge	45.30,	46.07,	45.91.

324.4 mg Sbst.: in 10.27 g Benzol: $\Delta = 0.055^\circ$. Molekulargewicht in Benzol: M = 2871.